

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՊԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես

Химический журнал Армении 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-34

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО
ЦЕМЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО ОКСИФТОРИДНЫЕ ДОБАВКИ
ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Б.В. МОВСИСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА Армения,
0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., д.10
E-mail: bagrat.movsisyan@polytechnic.am

Поступило 21.02.2024

В данной работе приведены результаты исследования фазообразования при введении от 3,0 до 6,0 масс% Fe_2O_3 и AlF_3 в систему $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, включающей поля первичной кристаллизации соединений C_{12}A_7 , CA и ограниченной постоянным содержанием 10 масс% SiO_2 и изменения температуры ликвидуса системы. Синтез производился методом плавления исходной шихты при температурах 1400-1500 °C при изотермической выдержке один час. Методами ДТА и РФА исследованы закономерности образования кристаллических фаз по разрезу с постоянным содержанием Al_2O_3 равным 50 масс% и уточнены поля первичной кристаллизации сосуществующих фаз при введении легкоплавких добавок. Выявлено, что основными кристаллическими фазами являются C_{12}A_7 , CA , а отсутствие в продуктах кристаллизации расплавов алюмоферритных фаз связано с изоморфным замещением Al^{3+} на Fe^{3+} в кальциевых алюминатах. Выявлено, что дополнительное введение Fe_2O_3 и AlF_3 в исходную систему приводит к снижению температуры ликвидуса, способствуя низко-температурному формированию алюминатов. Показано, что одновременное выделение двух алюминатных фаз, различающихся кристаллической структурой, способствует получению цемента с высокой скоростью схватывания.

Библ. ссылок 11, рис. 3

Ключевые слова: высокоглиноземистый цемент, алюминаты кальция, диаграмма состояния, плавление, кристаллизация, термический и фазовый анализ.

В области неорганического материаловедения свое достойное место занимают цементы, используемые как надежные и устойчивые вяжущие в строительных материалах. Среди вяжущих материалов свое особое место занимает глиноземистый цемент, характеризующийся высокой скоростью тепловыделения и твердения, высокой прочностью. Быстротвердеющий цемент, в составе которого преобладают низкоосновные алюминаты кальция, получают методом плавления или спекания смеси, с последующим дроблением и тонким помолом. Указанный цемент применяется при ускоренных строительных работах, при низких температурах, что способствует быстрому восстановлению сооружений [1, 2]. Глиноземистый цемент отличается высокой устойчивостью к органическим кислотам и практически не корродирует в морской воде. Его можно получить спеканием сырьевой смеси в печах разной конструкции и способом плавления при температурах 1400-1600 °С. Химический состав и содержание основных компонентов, в зависимости от используемого сырья и свойства цементов, изменяется относительно в узких пределах: *mass%* Al₂O₃ 30-35; CaO 35-45; Fe₂O₃ 5-15; SiO₂ 5-10 [3].

Известно, что в производственных условиях клинкерные фазы являются многокомпонентными, содержащими как основные, так и примесные соединения. Минералогический, и особенно, химический состав сырьевых материалов является основным параметром, определяющим температурно-временные условия протекания спекания, плавления и клинкерообразования, особенности химических процессов гидратации и схватывания цемента. В природных материалах, используемых при получении клинкера, присутствуют целый ряд элементов, которые не являются главными для получения основных кристаллических фаз цемента, но снижают температуру образования расплава за счет образования низкотемпературных эвтектических составов и появления жидкой фазы. Понижение температуры появления жидкой фазы способствует быстрому протеканию диффузионных процессов и образованию не только основных фаз клинкера, но и расширению температурного интервала жидко-твёрдых реакций [3].

Важное значение для химии глиноземистого и высокоглиноземистого цемента приобрели исследования фазовых равновесий систем CaO-Al₂O₃, CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃, CaO-Al₂O₃-SiO₂, что позволило выявить температуры плавления и кристаллизации сосуществующих фаз, модификационные превращения, изменения соотношения кристаллической и жидкой фазами и др. Для разработки новых составов, вяжущих на основе алюминатов кальция, особое значение имеют диаграммы состояния трех- и четырехкомпонентных систем на основе CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ и SiO₂ образующие основные клинкерные фазы [3,4]. Для сни-

жения температуры образования жидкой фазы в ряде случаев вводятся дополнительные компоненты, учитывая составы исходных сырьевых материалов, снижающих также вязкость клинкерной жидкой фазы.

В двухкомпонентной системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, которая является основной для синтеза глиноземистых цементов, существуют пять соединений (в скобках указаны сокращенное обозначение соединений) $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ (C_3A), $12\text{CaO}_7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7), CaOAl_2O_3 (CA), $\text{CaO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) и $\text{CaO}_6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) [5,6]. В производственных условиях клинкерные фазы являются многокомпонентными, и выявление особенностей образования клинкерных фаз при введении примесных компонентов в исходную систему, влияния на свойства клинкера является важной задачей химии и технологии вяжущих материалов. Исследование, также актуально учитывая снижение температуры синтеза и использование новых месторождений и техногенных отходов.

В работе приведены результаты исследования процессов фазообразования при введении от 3,0 до 6,0 масс% Fe_2O_3 и AlF_3 в систему $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, включающую поля первичной кристаллизации соединений C_3A , C_{12}A_7 , CA и ограниченную постоянным содержанием 10 масс% SiO_2 и изменением температуры ликвидуса системы. Исследованы закономерности процессов фазообразования по разрезу с постоянным содержанием 50 масс% Al_2O_3 .

Методы исследования. Синтез определенных составов проводился двумя способами: твердофазовым синтезом и плавлением шихты в электрической печи Nabertherm P570 в атмосфере воздуха при температурах 1400-1500 °C корундовом тигле с продолжительностью 60 мин, скорость охлаждения расплава в печи составила ~ 20 °C/мин⁻¹. Для синтеза клинкеров применялись химически чистые вещества (хч) CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , AlF_3 . Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился при нагревании порошкообразного образца в платиновом тигле на дериватографе Q-1500 (эталон- Al_2O_3), скорость нагрева – 10 °C/мин⁻¹. Рентгенофазовый анализ синтезированных материалов проводили на дифрактометре URD 63 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра, скорость регистрации составляла 2°/мин. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе (SEM) Prisma E (Thermo Fisher Scientific).

Экспериментальная часть. На рис. 1 представлена часть системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и составы изученных образцов, расположенных по разрезу с постоянным содержанием 50 масс% Al_2O_3 . Исходный состав на диаграмме $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ расположен левее соединения C_{12}A_7 (содержание Al_2O_3 51,47 масс%), область стабильности которого расположена между соединениями C_3A и CA . Поле кристаллизации трехкальциевого алюмината C_3A граничит с одной стороны с полем кристаллизации

$C_{12}A_7$, а в высококремнеземистой части - с полем кристаллизации геленита C_2AS ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$). C_3A существует только одной кристаллической формой, структура которой строится только из AlO_4 тетраэдров. Соединение плавится инконгруэнтно при $\sim 1540^\circ C$ с образованием CaO и расплава, гидратируется быстрее других алюминатов и практический прочностью не обладает.

Как видно из кривой ДТА (рис.2, кр.1) соединение $C_{12}A_7$ плавится конгруэнтно при температуре $1395^\circ C$ (рис.2 а, кр.1). $C_{12}A_7$ образует также эвтектику с CA при содержании $\sim 52,5$ масс% Al_2O_3 [6]. Исходя из результатов рентгенофазового анализа можно предположить, что соизмеримость интенсивностей дифракционных максимумов соединений $C_{12}A_7$ и CA (рис.2.б кр.1) связано, как правило, низким содержанием жидкой фазы и выделением смеси кристаллических фаз. Следовательно, при охлаждении расплава окончательная кристаллизация, учитывая близость сотавов $C_{12}A_7$ и этектики, заканчивается в эвтектической температуре совместным выделением кристаллов $C_{12}A_7$ и CA .

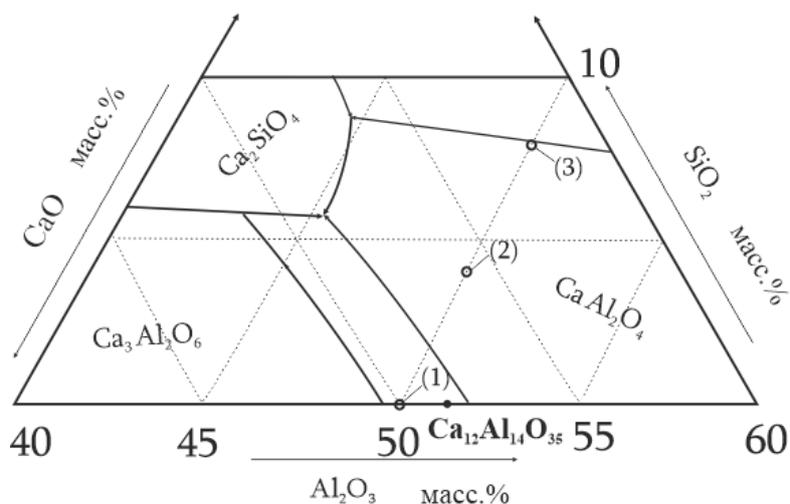


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

в исследованной области и составы образцов; содержание сверх 100 Fe_2O_3 и AlF_3 в следующих количествах (масс%):

CaO 50, Al_2O_3 50; 2. CaO 48, Al_2O_3 48, SiO_2 4,0, Fe_2O_3 3,0; 3. CaO 46, Al_2O_3 46, SiO_2 8,0, Fe_2O_3 3,0 (AlF_3 6,0)

Область стабильности соединения $C_{12}A_7$ небольшая, расположена в интервале содержания Al_2O_3 от 50,7 до 52,7%. Кристаллическая решетка строится из AlO_4 тетраэдров, ионы кальция находятся шестерной координации по кислороду. $C_{12}A_7$ образует при $1360^\circ C$ две эвтектики с

C_3A и CA , плавится конгруэнтно при $1392\text{ }^\circ\text{C}$, при гидратации дает высокую прочность, быстро схватывается [4-7]. В работах [8-9] отмечается, что координирующие кислородные атомы вокруг иона кальция образуют большие структурные полости, способствуя поглощению воды и ускорению гидратации алюмината. Из диаграммы состояния видно, что поля первичной кристаллизации $C_{12}A_7$ и C_2AS разделяет узкая пограничная кривая [6].

Алюминат кальция CA , который отличается наиболее широкой областью первичной кристаллизации в изученной части системы, является основным вяжущим компонентом в клинкере глинеземистого цемента. $CaAl_2O_4$ плавится конгруэнтно при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ и кристаллизуется, образуя кристаллы призматической или неправильной формы, что придает материалу высокую активность при гидратации [8]. Структура моноалюмината кальция подобно структуре тридимита, в которой атомы кремния замещены атомами алюминия, а большие атомы кальция встраиваются в пустотах пространственного каркаса. Два крупных катиона Ca^{2+} в искаженной структуре находятся в шестерной координации, а третий катион координируется семью ионами кислорода. Направленно закристаллизованный расплав CA гидратируется медленнее, чем алюминаты с высоким содержанием CaO , образуя высокопрочный композит [7, 10].

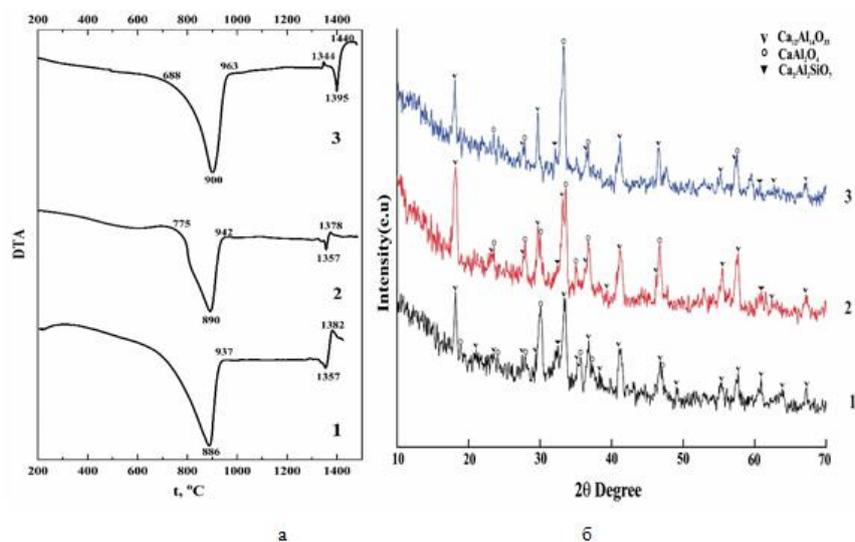


Рис. 2. а-Термограммы сухих порошковых смесей образцов рентгенограммы синтезированных образцов, полученных охлаждением расплавов.

Составы (масс%): 1. CaO 50, Al_2O_3 50; 2. CaO 48, Al_2O_3 48, SiO_2 4,0, Fe_2O_3 3,0;
3. CaO 46, Al_2O_3 46, SiO_2 8, Fe_2O_3 3,0

На кривых ДТА исходных порошков ярковыраженный эндотермический эффект в интервале 886-900 °C обусловлен разложением карбоната кальция CaCO_3 с образованием оксида кальция и углекислого газа. Слабовыраженные эндотермические эффекты на кривых 2 и 3 при 1357 °C связаны с плавлением образовавшейся эвтектики между соединениями C_{12}A_7 и CA . Результаты рентгенофазового анализа второго образца, состав которого расположен в поле кристаллизации соединения CA , указывают, что в продуктах кристаллизации преобладает моноалюминат кальция, плавящийся конгруэнтно. Об этом свидетельствует также уменьшение интенсивностей дифракционных максимумов соединения C_{12}A_7 . Следовательно, путь кристаллизации проходит в сторону конгруэнтной пограничной кривой, на которой при понижении температуры, одновременно выделяются соединения CA и C_{12}A_7 . На рентгенограмме проявляются относительно слабые линии, относящиеся к гелениту C_2AS , который также, как и выделившиеся кальциевые алюминаты, плавится без разложения [11]. Состав № 3 образца практически попадает на конгруэнтную пограничную кривую, расположенную между полями первичной кристаллизации CA и C_2AS и, следовательно, при одновременной кристаллизации указанных соединений (CA , C_2AS) изменение состава расплава будет перемещаться в сторону понижения температуры по пограничной кривой. Как видно из рис. 2.б.3. дифракционные максимумы, относящиеся к C_{12}A_7 , значительно уменьшаются, а максимумы для CA становятся более отчетливыми и интенсивными. Неизменность интенсивностей пиков C_2AS , связывается с высокой температурой плавления геленита (1500 °C) и низкой скоростью образования кристаллов.

Следовательно, путь кристаллизации расплавов, составы которых расположены в поле кристаллизации CA и дополнительно содержат от 3,0 до 6,0 масс% $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AlF}_3)$, при охлаждении завершаются в тройной точке, в которой замыкаются поля первичной кристаллизации C_{12}A_7 , CA и C_2AS .

Исследования, сканирующим электронным микроскопом (рис. 3.а, б, в), текстурно-структурных особенностей образцов, полученных охлаждением высокотемпературного расплава, показали, что синтезированные материалы представлены полностью кристаллической структурой, где отсутствует стеклообразная фаза. Для текстуры образцов характерна некоторая зональность, связанная, по-видимому, с образованием градиента температуры по объему образца при охлаждении. Согласно данным микронзондового анализа кристаллическая фаза отличается высоким содержанием O, Ca и Al, в небольших количествах присутствуют Fe, Si и F. На основе РФА и микроанализа следует, что

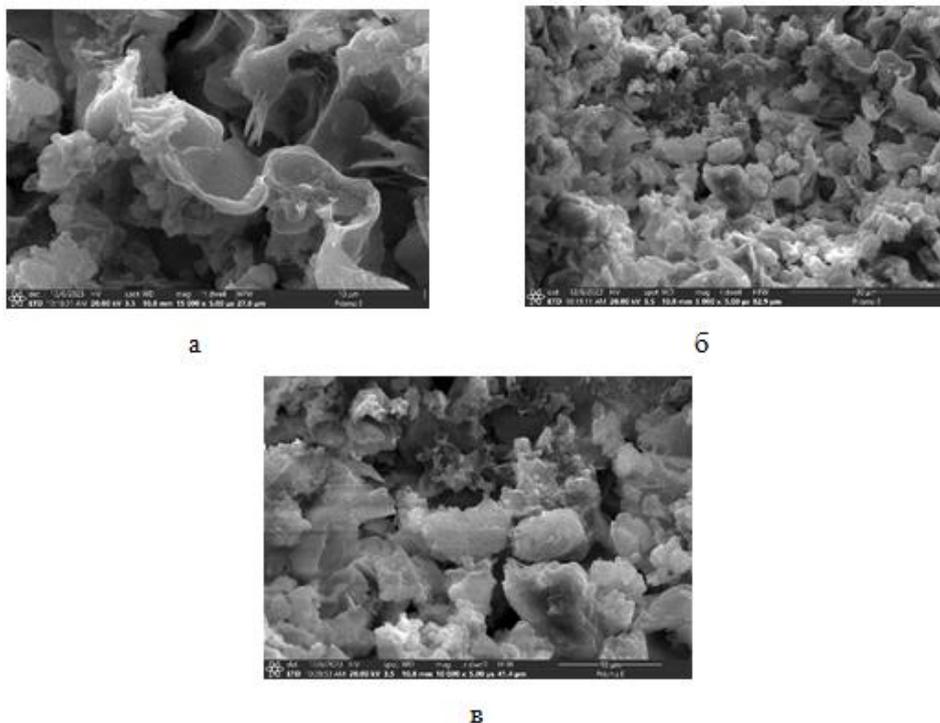


Рис. 3. ЭМ снимки поверхностей образцов, полученных охлаждением расплава от $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$
 Составы образцов: а. $\text{CaO } 50, \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 50$; б. $\text{CaO } 48, \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 48, \text{SiO}_2 \text{ } 4,0, \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 3,0$; в. $\text{CaO } 46, \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 46, \text{SiO}_2 \text{ } 8, \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 3,0(\text{AlF}_3)$

при совместном выделении двух алюминатов (C_{12}A_7 , CA) в поле первичной кристаллизации C_{12}A_7 , образуется оболочка кристаллической фазы богатой оксидом кальция. При кристаллизации расплавов в поле первичной кристаллизации CA , выделяются сформированные развитые кристаллы C_{12}A_7 , CA , C_2AS . Образцы отличаются высокой однородностью и вариации содержания основных элементов составляет 0.9-1,5 %.

Выводы. Полученные на основе методов ДТА, РФА и электронной микроскопии результаты исследования системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, содержащей Fe_2O_3 и AlF_3 , свидетельствуют об эффективном действии оксида и фторида трехвалентных элементов на снижение температуры ликвидуса системы и на скорость образования развитых кристаллов.

Выявлено, что отсутствие в продуктах кристаллизации кальциевого алюмоферрита связано полным внедрением Fe^{3+} в кристаллическую решетку CA .

**ԵՌՎԱԿԱԼԵՆՏ ՏԱՐՐԵՐԻ ՕՔՍԻՖՏՈՐԻԴԱՅԻՆ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԲԱՐՁՐԱՋՈՒՄԻՆԱՅԻՆ ՑԵՄԵՆՏԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Բ.Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Տվյալ աշխատանքում ներկայացված են $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ համակարգ 3.0-ից մինչև 6,0 զանգ% Fe_2O_3 -ի և AlF_3 -ի ներմուծման դեպքում ֆազագոյացման ուսումնասիրության արդյունքները, որը ներառում է C_3A , C_{12}A_7 , CA միացությունների առաջնային բյուրեղացման դաշտերը՝ սահմանափակված SiO_2 -ի 10 զանգ.% հաստատուն պարունակությամբ և համակարգի լիքվիդուսի շերմաստիճանի փոփոխությունները: Մինթեզն իրականացվել է սկզբնական բովիսառնուրդի հալմամբ 1400-1500 °C մեկ ժամ հաստատուն շերմաստիճանային պայմաններում: ԴՋԱ և ՌՖԱ մեթոդներով ուսումնասիրվել են 50 զանգ% Al_2O_3 հաստատուն պարունակությամբ կտրվածքով բյուրեղային ֆազերի ձևավորման օրինաչափությունները, և ճշտվել են համատեղ բյուրեղացման առաջնային դաշտերը՝ դյուրահալ հավելումների ներմուծմամբ: Բացահայտվել է, որ հիմնական բյուրեղային ֆազերն են՝ C_{12}A_7 և CA , իսկ հալույթների բյուրեղացման արգասիքներում ալյումինաֆերիտային ֆազերի բացակայությունը պայմանավորված է կալցիումի ալյումինատներում Al^{3+} -ը Fe^{3+} -ով իզոմորֆ փոխարինմամբ: Պարզվել է, որ Fe_2O_3 -ի և AlF_3 -ի լրացուցիչ ներմուծումը նախնական համակարգ հանգեցնում է լիքվիդուսի շերմաստիճանի նվազման նպաստելով ալյումինատների ցածր շերմաստիճանային ձևավորմանը: Ցույց է տրվել, որ բյուրեղային կառուցվածքով տարբերվող ալյումինատային երկու ֆազերի միաժամանակյա առաջացումը նպաստում է բարձր արագություն կապակցվող ցեմենտի ստացմանը:

**FEATURES OF OBTAINING HIGH-ALUMINA CEMENT CONTAINING
OXYFLUORIDE ADDITIVES OF TRIVALENT ELEMENTS**

B.V. MOVSISYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA10, Argutyanyan str, 2 lane:
E-mail: bagrat.movsisyan@polytechnic.am

This paper presents the results of a study of phase formation when introducing from 3.0 to 6,0 wt% Fe_2O_3 and AlF_3 into the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, including fields of primary crystallization of compounds C_3A , C_{12}A_7 , CA and limited to a constant content of 10 wt % SiO_2 and changes in the liquidus temperature of the system. The synthesis was carried out by melting the initial charge at temperatures of 1400-1500 °C with isothermal exposure for one hour. The patterns of phase formation along a section with a constant Al_2O_3 content equal to 50 % wt. were studied using DTA and XRA methods. and the fields of primary crystallization of coexisting phases with the introduction of low-melting additives were refined. It has been revealed that the main crystalline phases are C_{12}A_7 ,

CA, and the absence of aluminoferrite phases in the crystallization products of melts is associated with the isomorphic replacement of Al^{3+} by Fe^{3+} in calcium aluminates. It has been revealed that the additional introduction of Fe_2O_3 and AlF_3 into the initial system leads to a decrease in the liquidus temperature, promoting the low-temperature formation of aluminates. It has been shown that the simultaneous separation of two aluminate phases, which differ in crystal structure, contributes to the production of cement with a high setting rate.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Тейлор Х.* Химия цемента. // Мир, 1996, с. 560
- [2] *Wieslaw Kurdowski* - Cement and Concrete Chemistry // Springer Dordrecht, 2014, p.p. 700.
- [3] *Бумт Ю.М., М.М. Сычев, Тумаишев В.В.* - Химическая технология вяжущих материалов // Москва Высшая школа, 1980, с. 472.
- [4] *Pöllmann H.* - Calcium Aluminate Cements Raw Materials, Differences, Hydration and Properties // RIMG. 2012, v. 74. p.p. 1–82.
- [5] *Elie Haccuria, Tijn Crivits, Peter C. Hayes, Evgueni Jak* - Selected Phase Equilibria Studies in the Al_2O_3 – CaO – SiO_2 System // J. Am. Ceram. Soc., 2016 v. 99, № 2, p.p. 691–704.
- [6] *H. Mao, M. Hillert, M. Selleby, B. Sundman* - Thermodynamic Assessment of the CaO – Al_2O_3 – SiO_2 System // J. Am. Ceram. Soc., 2006, v. 89, №1, p.p. 298–308.
- [7] *Georgin, J.F., Prud'homme, E.* - Hydration modelling of an ettringite-based binder // Cement Concrete Res, 2015. v. 76, p.p. 51–61.
- [8] *Kim, H.; Son, H.M.; Lee, H.K.* - Review on recent advances in securing the long-term durability of calcium aluminate cement (CAC)-based systems // KSCM and IOP Publishing Lim 2021, v. 3, № 3.
- [9] *Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J.* - Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and CaAl_2O_4 : Implications for astronomical environments // Geochim Cosmochim Acta, 2004, v. 68, № 21, p.p. 4485–4503.
- [10] *Krivoborodov Yu., Samchenko S.* Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., 2019, v. 687, № 2, p.p.1-7.
- [11] *Кащеев, И. Д. Земляной, К. Г. Павлова, И. А. Фарафонтова, Е. П.* - Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Екатеринбург // Издательство Уральского университета, 2022, с. 400.